

P0337871 DE 11

METHOD FOR OPERATING A SYSTEM FOR WATER-VAPOR REFORMING OF A HYDROCARBON

Patent Number: ☐ WO9931012
 Publication date: 1999-06-24
 Inventor(s): SCHUESSLER MARTIN (DE); ZUR MEGEDE DETLEF (DE)
 Applicant(s): DBB FUEL CELL ENGINES GES MIT (DE); SCHUESSLER MARTIN (DE); ZUR MEGEDE DETLEF (DE)
 Requested Patent: ☐ DE19755814
 Application Number: WO1998EP08174 19981214
 Priority Number(s): DE19971055814 19971216
 IPC Classification: C01B3/32
 EC Classification: C01B3/48, C01B3/32B, C01B3/38A, C01B3/38D, H01M8/06B2
 Equivalents: ☐ EP1040079 (WO9931012), B1

Abstract

The invention relates to a method for operating a system for water-vapor reforming of a hydrocarbon or hydrocarbon derivative parent substance. The invention relates to a method for operating a system for water-vapor reforming of a hydrocarbon or hydrocarbon derivative with a reforming reactor, whereby, according to the invention, the parent substance which is to be reformed undergoes a water-vapor reforming in the reforming reactor when the system is warming up. The invention provides that when the system is cold started, at least one part of the reforming reactor provided as a multifunction reactor unit is operated in a first operational phase as a catalytic burner unit during supply of fuel and a gas containing oxygen, and is operated in a subsequent second operational phase as a unit for partially oxidizing the parent substance. In addition, water is charged shortly before the start of the second operational phase and/or the fuel quantity stream is increased with an increasing temperature in the first operational phase and/or a hypostoichiometric oxygen quantity stream is adjusted in the first operational phase. The inventive method can be utilized, for example, in fuel cell operated motor vehicles in order to obtain the hydrogen which is required for the fuel cells from liquid carried methanol.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



PO334571DE11

DE 197 55 814 C 1

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 197 55 814 C 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 01 B 3/34
H 01 M 8/06
// C 07C 31/04

⑳ Aktenzeichen: 197 55 814.3-41
㉔ Anmeldetag: 16. 12. 97
㉕ Offenlegungstag: -
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 18. 11. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑬ Patentinhaber:
DBB Fuel Cell Engines GmbH, 73230 Kirchheim, DE

⑭ Erfinder:
Schüßler, Martin, Dipl.-Phys., 89077 Ulm, DE; zur
Megede, Detlef, Dipl.-Chem. Dr., 89347 Bubesheim,
DE

⑮ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

EP 02 17 532 A1
WO 96 00 186 A1

JP 63-129002 A. In: Patents Abstracts of Japan
Vol.12 (1988) No.382 (C-535);

⑭ Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfpreformierung eines Kohlenwasserstoffs

⑮ Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfpreformierung eines Kohlenwasserstoffs mit einem Reformierungsreaktor, wobei verfahrensgemäß bei warmgelaufener Anlage im Reformierungsreaktor der zu reformierende Kohlenwasserstoff eine Wasserdampfpreformierung erfährt.
Erfindungsgemäß wird beim Kaltstart der Anlage wenigstens ein Teil des Reformierungsreaktors als Mehrfunktions-Reaktoreinheit in einer ersten Betriebsphase als katalytische Brenneinheit unter Zufuhr eines Brennstoffs und eines sauerstoffhaltigen Gases und in einer anschließenden zweiten Betriebsphase als Einheit zur partiellen Oxidation des Kohlenwasserstoffs sowie bevorzugt des weiteren anschließend bei warmgelaufener Anlage wenigstens zeitweise als Reformereinheit zur Wasserdampfpreformierung des Kohlenwasserstoffs betrieben. Dies ermöglicht eine Bereitstellung von Wasserstoff bereits nach sehr kurzer Anlagenbetriebsdauer.
Verwendung z. B. in Brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen zur Gewinnung des für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoffs aus flüssig mitgeführtem Methanol.

DE 197 55 814 C 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfpreformierung eines Kohlenwasserstoffs nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, insbesondere auf ein Verfahren zum Betrieb einer mobilen Anlage zur Wasserdampfpreformierung von Methanol in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug zur Bereitstellung des für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoffs.

Bekanntermaßen verläuft die Wasserdampfpreformierungsreaktion zur Reformierung von beispielsweise Methanol endotherm und erfolgt bei einer gegenüber Raumtemperatur erhöhten Reaktionstemperatur. Bei einem Kaltstart der Anlage kann daher mit der Wasserdampfpreformierungsreaktion nicht sofort Wasserstoff bereitgestellt werden, vielmehr müssen zunächst die Anlagenteile auf eine entsprechende Betriebstemperatur gebracht werden. Gerade im Anwendungsfall von Kraftfahrzeugen besteht jedoch der Wunsch, nach Auslösen eines Startvorgangs des Fahrzeugs und damit auch der Reformierungsanlage möglichst unverzüglich Antriebsleistung durch die Brennstoffzellen zur Verfügung zu haben, was wiederum erfordert, daß die Reformierungsanlage schnellstmöglich Wasserstoff bereitzustellen vermag. Es wurden bereits unterschiedliche Vorgehensweisen für den Kaltstart derartiger Anlagen vorgeschlagen.

So ist es aus der Patentschrift US 4.820.594 bekannt, in einem Reformierungsreaktorgehäuse neben dem eigentlichen Reformierungsreaktorteil einen Verbrennungsteil vorzusehen, dem beim Kaltstart der Anlage in einer ersten Betriebsphase ein brennbares Kohlenwasserstoff/Luft-Gemisch zugeführt wird, das dort mit offener Flamme verbrannt wird und dadurch den darüberliegenden, reformierungsaktiven Reaktorteil aufheizt. Nach Erreichen einer geeigneten Temperatur wird dann die Reformierungsreaktion gestartet.

Bei einer in der Patentschrift US 5.110.559 beschriebenen Anlage zur Wasserdampfpreformierung eines Kohlenwasserstoffs ist das Reformierungsreaktorgehäuse ebenfalls in einen Brennteil und einen reformierungsaktiven Reaktorteil aufgeteilt, um beim Kaltstart den reformierungsaktiven Reaktorteil durch den Brennteil aufzuheizen. Im Brennteil wird hierzu ein brennbares Gemisch entzündet, das aus dem Reformierungsreaktor stammt, wobei schon beim Kaltstart dem Reformierungsreaktor der zu reformierende, brennbare Kohlenwasserstoff zugeführt wird. Die heißen Verbrennungsabgase werden vom Reformierungsreaktor in einen nachgeschalteten CO-Shiftkonverter weitergeleitet, um diesen damit aufzuheizen und dadurch die Anlage schneller auf Betriebstemperatur zu bringen.

Aus der Patentschrift DE 44 23 587 C2 ist es bekannt, daß in einem mit geeignetem Katalysatormaterial, z. B. Cu/ZnO-Material, befüllten Reformierungsreaktor je nach Steuerung der Zuführung der einzelnen Reaktionspartner in den Reaktor und der dort herrschenden Temperatur Wasserstoff wahlweise mittels partieller Oxidation, die exotherm verläuft, und/oder endothermer Wasserdampfpreformierung von Methanol gewonnen werden kann. Bei geeigneter Prozeßführung laufen die beiden Reaktionen parallel ab, wobei ein autothermer Reaktionsablauf einstellbar ist. Aus den dort zitierten Patentschriften FR 1.417.757 und FR 1.417.758 ist es außerdem bekannt, bei einem Kaltstart einer Anlage zur Wasserdampfpreformierung von Methanol zunächst ein Gemisch aus Methanol und Oxidationsmittel in den Reformierungsreaktor einzuleiten, um dort eine entsprechende Verbrennungsreaktion stattfinden zu lassen und damit den Reaktor aufzuheizen. Danach wird die Zufuhr des Oxidationsmittels beendet und stattdessen das zu reformierende Methanol-/Wasserdampfgemisch zugeführt und die

Wasserdampfpreformierungsreaktion gestartet. Der Wasserstoff wird in den dortigen Anlagen mittels selektiver Wasserstoffabrennung über wasserstoffdurchlässige Membranhüllen bereitgestellt, die in den Reaktor integriert sind.

In der Offenlegungsschrift EP 0 217 532 A1 ist ein Reaktor zur partiellen Oxidation von Methanol beschrieben, der in einer stromaufwärtigen Zone einen kupferhaltigen Katalysator und in einer stromabwärtigen Zone einen Katalysator aus der Platinelementgruppe aufweist. Bei einem Kaltstart gelangt das zugeführte Gemisch aus Methanol und einem sauerstoffhaltigen Gas durch die stromaufwärtige Zone hindurch in die stromabwärtige Zone, wo eine spontane Methanoloxidation auftritt, die zu einer Erhöhung der Temperatur bis zu einem Wert führt, bei dem sich eine partielle Methanoloxidation in der stromaufwärtigen Zone entwickelt, und zwar nach Art eines "Hot Spot".

In der Offenlegungsschrift WO 96/00186 A1 ist eine selbststartende Wasserstoffherstellungsanlage mit einem Reaktor zur Methanolumsetzung beschrieben, der ebenfalls zum einen ein kupferhaltiges und zum anderen ein Metall der Platinelementgruppe als Katalysatormaterial beinhaltet. Im warmgelaufenen Betrieb erfolgt eine sich selbst aufrechterhaltende partielle Methanoloxidationsreaktion, wobei durch den kupferhaltigen Katalysator eine Zündung einer Oxidationsreaktion des Methanols schon bei Raumtemperatur erreicht werden soll. Außerdem kann im warmgelaufenen Betrieb durch Wasserzufuhr zusätzlich eine Methanolreformierung erfolgen. Um den Kohlenstoffanteil im Produktgas klein zu halten, kann das Produktgas über einen selektiven CO-Oxidationskatalysator oder einen CO-Shiftkatalysator hinweggeleitet werden.

In der Offenlegungsschrift JP 63-129002 (A) ist ein Reaktor zur Methanolumsetzung offenbart, der in Strömungsrichtung aufeinanderfolgend eine Verbrennungskatalysatorzone auf Pd-Basis, eine Zn-Cr-Reformerkatalysatorzone und eine Cu-Zn-Reformerkatalysatorzone aufweist und dem ein Methanol/Wasser-Gemisch sowie Luft zugeführt wird. Im Reformerkatalysatorbereich erfolgt eine Reformierungsreaktion unter Zufuhr von Wärme aus dem benachbarten Verbrennungskatalysatorbett.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens der eingangs genannten Art zugrunde, mit dem eine Anlage zur Wasserdampfpreformierung eines Kohlenwasserstoffs möglichst rasch auf ihre Betriebstemperatur gebracht und dadurch entsprechend schnell Wasserstoff bereitgestellt werden kann.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 1 oder 2. Bei diesem Verfahren wird wenigstens ein Teil des Reformierungsreaktors als Mehrfunktions-Reaktoreinheit eingesetzt, und zwar bei einem Kaltstart während einer ersten Betriebsphase in einer ersten Funktion als katalytische Brenneinheit und während einer anschließenden zweiten Betriebsphase in einer zweiten Funktion als sogenannte POX-Einheit, d. h. einer Einheit zur partiellen Oxidation des zugeführten Kohlenwasserstoffs.

Die durch die katalytische Verbrennung in der ersten Betriebsphase in dieser Mehrfunktions-Reaktoreinheit erzeugte Verbrennungswärme dient zur Aufheizung wenigstens einer nachgeschalteten Anlageneinheit, z. B. einem anschließenden Teil des Reformierungsreaktors und/oder einem anschließenden CO-Oxidator, und wird durch das heiße Verbrennungsabgas und/oder durch Wärmeleitung dorthin transportiert. Die anfängliche Funktion als katalytische Brenneinheit sorgt für eine rasche erste Aufheizung der Anlage. Die in der anschließenden zweiten Betriebsphase stattfindende partielle Oxidation des Kohlenwasserstoffs verläuft exotherm und erzeugt daher weitere Wärme zur An-

lagenaufheizung. Gleichzeitig wird in dieser Betriebsphase bereits Wasserstoff erzeugt und steht damit beispielsweise für die Brennstoffzellen eines Kraftfahrzeugs zur Verfügung, bevor dann nach Erreichen einer entsprechenden Betriebstemperatur der Anlage die endotherme Wasserdampf-reformierungsreaktion ablaufen kann und weiteren Wasserstoff bereitstellt. Dabei kann gleichzeitig mit der Reformierungsreaktion oder abwechselnd mit dieser eine partielle Oxidationsreaktion stattfinden, um z. B. eine autotherme Prozeßführung zu realisieren, wenn hierfür Bedarf besteht.

Beim Verfahren nach Anspruch 1 wird zudem das aus dem Reformierungsreaktor austretende Stoffgemisch durch einen nachgeschalteten CO-Oxidator hindurchgeführt, der somit schon in der ersten Betriebsphase durch das Verbrennungsgas der katalytischen Verbrennung in der Mehrfunktions-Reaktoreinheit aufgeheizt wird und in der zweiten Betriebsphase schon im wesentlichen seine normale Funktion erfüllt. Letztere besteht darin, im durchgeführten Stoffgemisch gegebenenfalls noch vorhandenes Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid zu oxidieren. Zusätzlich wird der CO-Oxidator in der ersten Betriebsphase durch einen eigenen katalytischen Verbrennungsprozeß beheizt. Dazu wird in den CO-Oxidator zusätzlich ein Brennstoff und ein sauerstoffhaltiger Gasstrom eingeleitet.

Beim Verfahren nach Anspruch 2 wird ein dem Reformierungsreaktor und/oder einem diesem vorgeschalteten Verdampfer zugeordneter katalytischer Brenner ab der zweiten Betriebsphase wenigstens teilweise von dem im Reformierungsreaktor gebildeten, wasserstoffhaltigen Produktgas gespeist, wobei dieses optional zunächst durch zwischenliegende Anlagenkomponenten, wie einen CO-Oxidator und den Anodenteil eines Brennstoffzellensystems, hindurchgeführt wird. Soweit das laufend erzeugte Produktgas nicht als Brennstoff ausreicht, kann dem katalytischen Brenner zwischengespeicherter Wasserstoff oder der auch zur Reformierung verwendete Kohlenwasserstoff als Brennstoff zugeführt werden.

Durch die erfindungsgemäße Betriebsweise ist die beispielsweise mobil in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug eingebaute Anlage in der Lage, sehr schnell nach dem Starten Wasserstoff zu liefern und sich rasch auf die für die Wasserdampfreformierungsreaktion notwendige Betriebstemperatur aufzuheizen.

Bei einem nach Anspruch 3 weitergebildeten Verfahren dient der als Mehrfunktions-Reaktoreinheit eingesetzte Teil des Reformierungsreaktors nach Abschluß einer Kaltstartphase im anschließenden Normalbetrieb bei warmgelaufener Anlage in einer dritten Funktion wenigstens zeitweise als Reformereinheit zur Wasserdampfreformierung des zugeführten Kohlenwasserstoffs und/oder CO-Shiftereinheit zur Umwandlung von unerwünschtem Kohlenmonoxid in Kohlendioxid.

Bei einem nach Anspruch 4 weitergebildeten Verfahren wird bereits in der ersten Betriebsphase Wasser in die Mehrfunktions-Reaktoreinheit zudosiert, um Überhitzungszonen bei der katalytischen Verbrennung zu vermeiden. Gleichzeitig kann das zudosierte Wasser als Wärmeträger fungieren, um die bei der katalytischen Verbrennung entstehende Verbrennungswärme in nachgeschaltete Anlageneinheiten weiterzutransportieren.

Bei einem nach Anspruch 5 weitergebildeten Verfahren wird bereits nach wenigen Sekunden von der ersten auf die zweite Betriebsphase übergegangen, so daß dementsprechend bereits nach wenigen Sekunden Wasserstoff in merklichen Mengen durch die partielle Oxidationsreaktion geliefert werden kann.

Bei einem nach Anspruch 6 weitergebildeten Verfahren wird als Brennstoff für die katalytische Verbrennung in der

Mehrfunktions-Reaktoreinheit während der ersten Betriebsphase der zu reformierende Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff verwendet. Dies hat den Vorteil, daß der Brennstoff ohne weiteres zur Verfügung steht, da der zu reformierende Kohlenwasserstoff ohnehin in einem Speicher bevorratet ist und der Wasserstoff z. B. während eines vorangegangenen aktiven Betriebs der Anlage erzeugt wird und ein Teil davon für diese spätere Verwendung zwischengespeichert werden kann.

Bei einem nach Anspruch 7 weitergebildeten Verfahren dient ein eingangsseitiger Teil des Reformierungsreaktors als die Mehrfunktions-Reaktoreinheit, während der übrige Reformierungsreaktorteil während der zweiten Betriebsphase wenigstens bereichsweise als Nachreformierungs- und CO-Shiftkonverterstufe fungiert. Dadurch werden die in der vorgeschalteten Mehrfunktions-Reaktoreinheit eventuell nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffanteile in diesem ausgangsseitigen Reformierungsreaktorteil vollends umgesetzt und gleichzeitig das während der Umsetzung in diesem Reaktorteil und in der vorgeschalteten Mehrfunktions-Reaktoreinheit entstandene Kohlenmonoxid durch die sogenannte CO-Shiftreaktion mit Wasser zu Kohlendioxid umgesetzt. Ein zu hoher CO-Anteil im Produktgas des Reformierungsreaktors ist bei Anwendungen in Verbindung mit Brennstoffzellen unerwünscht, da das Kohlenmonoxid in den Brennstoffzellen als Katalysatorgift wirkt.

Bei einem nach Anspruch 8 weitergebildeten Verfahren wird während der zweiten Betriebsphase Wasser in einem höheren Maß zudosiert als im anschließenden Normalbetrieb bei warmgelaufener Anlage. Dies verbessert den Wärmetransport und verringert gegenüber dem Normalbetrieb den CO-Anteil im Prozeßgas.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnung beschrieben.

Die einzige Figur zeigt ein Blockdiagramm einer erfindungsgemäß betreibbaren Anlage zur Wasserdampfreformierung von Methanol zwecks Wasserstoffgewinnung für ein Brennstoffzellensystem.

Die in Fig. 1 blockdiagrammatisch gezeigte Anlage zur Wasserdampfreformierung von Methanol eignet sich für den mobilen Einsatz in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug zur Bereitstellung des für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoffs aus flüssig mitgeführtem Methanol. Die Anlage beinhaltet, soweit hier primär von Interesse, einen Reformierungsreaktor 1, einen diesem nachgeschalteten CO-Oxidator 2, dessen Auslaß 3 über eine Wasserstoffspeiseleitung 4 mit dem Einlaß 5 des Anodenteils 6 eines Brennstoffzellensystems verbunden ist, sowie einen katalytischen Brenner 7, der über eine wärmeleitende Trennwand 8 in Wärmekontakt mit dem Reaktor 1 steht. Der Reformierungsreaktor 1 ist mit einem Einlaß 9 an eine Reaktorzufuhrleitung 10 angeschlossen, während der CO-Oxidator 2 mit seinem Einlaß 11 an den Reaktorauslaß 12 angeschlossen ist. In die zugehörige Verbindungsleitung 13 mündet eine erste Zwischeneinspeiseleitung 14. Der katalytische Brenner 7 ist eingangsseitig an eine Brennstoffzufuhrleitung 15 angeschlossen, die von einem Auslaß 16 des Brennstoffzellen-Anodenteils 6 abführt. Optional ist eine Bypass-Leitung 17 vorgesehen, über die bei Bedarf der den CO-Oxidator 2 verlassende Gasstrom unter Umgehung des Brennstoffzellen-Anodenteils 6 direkt in die Brennstoffzufuhrleitung 15 eingespeist werden kann. Über eine zweite Zwischeneinspeiseleitung 18 kann zusätzlich, soweit erforderlich, Methanol und ein sauerstoffhaltiges Gas in die Brennstoffzufuhrleitung 15 eingespeist werden. Das Verbrennungsabgas des katalytischen Brenners 7 wird über eine Abgasleitung 19 abgeführt.

Der Reformierungsreaktor 1 ist in eine eingangsseitige Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a und den übrigen, ausgangsseitigen Reaktorteil 1b aufgeteilt. Beide Reaktorteile 1a, 1b beinhalten ein geeignetes Katalysatormaterial, z. B. ein Cu/ZnO-Material. Die eingangsseitige Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a kann je nach Eduktzusammensetzung, d. h. je nach Zusammensetzung des über den Einlaß 9 eingeleiteten Stoffgemischs, als katalytische Brenneinheit, als partielle Oxidatoreinheit, d. h. als sogenannte POX-Einheit, oder als reine Reformereinheit arbeiten. In ihren Funktionsweisen als katalytische Brenneinheit und als POX-Einheit ist die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a kaltstartfähig, da in diesen Betriebsarten exotherme katalytische Reaktionen ablaufen. Darüber hinaus ist der reaktorexterne, mit dem Reaktor 1 über die gasdichte Trennwand 8 in Wärmekontakt stehende katalytische Brenner 7 kaltstartfähig. Bei Bedarf kann auch der CO-Oxidator 2 kaltstartfähig ausgelegt sein.

Die solchermaßen aufgebaute Anlage ist durch Wahl eines geeigneten Betriebsverfahrens bei einem Kaltstart in der Lage, bereits nach einer sehr kurzen Zeitdauer Wasserstoff zu liefern, so daß das Brennstoffzellensystem entsprechend rasch Antriebsleistung bereitzustellen vermag, ohne daß hierzu entsprechend hohe Wasserstoffmengen aus vorangegangenen Betriebszyklen zwischengespeichert werden müssen. Hierzu ist vorzugsweise folgendes Betriebsverfahren vorgesehen.

Nach Auslösen eines Starts der Anlage, z. B. durch Auslösen eines Fahrzeugstarts, wird zunächst eine erste Betriebsphase aktiviert, die nur wenige Sekunden andauert. In dieser ersten Betriebsphase wird die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a als katalytische Brenneinheit betrieben, wozu ihr flüssiges Methanol oder, falls vorhanden, zwischengespeicherter Wasserstoff als Brennstoff und zudem ein sauerstoffhaltiges Gas, z. B. Luft, zugeführt wird. Der Sauerstoffanteil wird dabei ausreichend hoch gewählt, so daß in der Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a die gewünschte vollständige katalytische Verbrennung des Methanols bzw. Wasserstoffs abläuft. Bei Bedarf kann zur Aktivierung der Verbrennungsreaktion eine kurzzeitige elektrische Vorheizung vorgesehen sein. Die durch die katalytische Verbrennung entstehende Wärme heizt die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a rasch auf. Ebenso rasch heizt sich der übrige Reaktorteil 1b über Wärmeleitung und das heiße, hindurchgeleitete Verbrennungsabgas der katalytischen Verbrennung im eingangsseitigen Reaktorteil 1a auf. Zusätzlich wird der gesamte Reaktor 1 durch gleichzeitige Aktivierung des reaktorexternen katalytischen Brenners 7 über die wärmeleitende Trennwand 8 aufgeheizt. Zur Aktivierung des Brenners 7 wird ebenfalls flüssiges Methanol und/oder Wasserstoff sowie ein sauerstoffhaltiges Gas in geeignetem Anteil über die zweite Zwischeneinspeiseleitung 18 in die Brennstoffzufuhrleitung 15 für den Brenner 7 eingespeist.

Der CO-Oxidator 2 wird zum einen durch das hindurchtretende, heiße Verbrennungsgas der katalytischen Verbrennung in der Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a passiv erhitzt. Zusätzlich ist vorzugsweise eine aktive Beheizung desselben dadurch vorgesehen, daß auch in ihm ein katalytischer Verbrennungsprozeß durchgeführt wird. Das üblicherweise in einem solchen CO-Oxidator zur Erfüllung von dessen CO-Oxidationsfunktion im normalen Reformierungsbetrieb der Anlage enthaltene Katalysatormaterial eignet sich auch für die Katalysierung eines solchen flammenlosen Verbrennungsprozesses. Dazu wird über die erste Zwischeneinspeiseleitung 14 wiederum flüssiges Methanol und/oder Wasserstoff sowie ein ausreichender Anteil eines sauerstoffhaltigen Gases in den CO-Oxidator 2 eingespeist, wo dieses Gemisch katalytisch verbrannt wird. Bei Bedarf kann auch im CO-Oxidator 2 und/oder im reaktorexternen katalytischen Bren-

ner 7 eine kurzzeitige elektrische Vorheizung zum Starten des katalytischen Verbrennungsprozesses vorgesehen sein. Falls die in dieser ersten Betriebsphase entstehenden Verbrennungsgase aus dem Reaktor 1 und dem CO-Oxidator 2 keine nachteilige Auswirkung auf das Startverhalten des Brennstoffzellensystems in der anschließenden Betriebsphase haben, werden sie in den Anodenteil 6 desselben eingespeist und erhöhen dort die Temperatur. Ansonsten können sie über die dazu vorgesehene Bypass-Leitung 17 am Brennstoffzellensystem vorbeigeleitet werden.

Sobald die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a nach den wenigen Sekunden der ersten Betriebsphase eine ausreichend erhöhte Temperatur aufweist, wird zu einer anschließenden zweiten Betriebsphase übergegangen, in der dieser Reaktorteil 1a als POX-Einheit betrieben wird. Durch die dann stattfindende, exotherm verlaufende partielle Oxidation ist keine weitere Wärmezuführung von außen mehr notwendig. Gleichzeitig wird ab diesem Zeitpunkt durch die partielle Oxidation bereits Wasserstoff erzeugt. Um die geeigneten Bedingungen zur Durchführung der partiellen Oxidationsreaktion einzustellen, wird das Stoffmengenverhältnis von sauerstoffhaltigem Gas zu Methanol für das in die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a eingeleitete Stoffgemisch gegenüber der ersten Betriebsphase verringert. Das Stoffmengenverhältnis Wasser zu Methanol ist verglichen mit dem anschließenden Normalbetrieb bei warmgelaufener Anlage vorzugsweise erhöht, um dadurch den Wärmetransport zu begünstigen und den CO-Anteil im Reformatgas gering zu halten. Der Gesamteduktstrom wird so nachgeregelt, daß der Methanolumsatz durch die partielle Methanoloxidation stets groß genug ist. Ein zu geringer Methanolumsatz würde die Funktion der Brennstoffzelle stören oder könnte von dem nachgeschalteten katalytischen Brenner 7 nicht bewältigt werden, was zu unerwünschten Methanolemissionen führen würde. Die entnehmbare Leistung der Anlage ist daher in dieser Betriebsphase begrenzt, es steht jedoch immerhin bereits wenige Sekunden nach Anlagenstart eine gewisse Leistung durch die Anlage zur Verfügung.

Der ausgangsseitige Reaktorteil 1b wird während der zweiten Betriebsphase als Nachreformierungs- und CO-Shiftkonverterstufe verwendet, jedenfalls bereichsweise in denjenigen Zonen, die hierfür schon heiß genug sind. Durch die Shiftkonverterfunktion wird Kohlenmonoxid, das in einem gewissen Anteil bei der partiellen Methanoloxidation und der Wasserdampfpreformierungsreaktion von Methanol entsteht, mit Wasser über das Wassergas-Gleichgewicht in Kohlendioxid umgewandelt. Der CO-Oxidator 2 arbeitet in der zweiten Betriebsphase schon annähernd normal, wobei beim Übergang von der ersten zur zweiten Betriebsphase die katalytische Verbrennung im CO-Oxidator 2 beendet und stattdessen die CO-Oxidationsreaktion begonnen wird, indem die Zufuhr von Methanol und/oder Wasserstoff über die erste Zwischeneinspeiseleitung 14 gestoppt und stattdessen nur noch ein sauerstoffhaltiger Gasstrom, z. B. Luft, eingeleitet wird. Da somit der CO-Oxidator 2 in der Lage ist, gegebenenfalls noch im Produktgasstrom des Reformierungsreaktors 1 enthaltenes Kohlenmonoxid bis auf unschädliche Anteile zu oxidieren, kann spätestens in dieser zweiten Betriebsphase das Produktgas, d. h. das Reformatgas, in den Anodenteil 6 des Brennstoffzellensystems eingeleitet werden. Der katalytische Brenner 7 wird mit Wasserstoff, den den Anodenteil ungenutzt verläßt, weiterbetrieben, um den Reformierungsreaktor 1, soweit erforderlich, auf Temperatur zu halten. Dabei kann der katalytische Brenner 7 in nicht gezeigter Weise zusätzlich zur Beheizung eines Verdampfers dienen, der dem Reformierungsreaktor 1 vorgeschaltet ist. Falls erforderlich, wird dem katalytischen Brenner 7 neben dem vom Brennstoffzellen-Anodenteil 6 kommenden

Wasserstoff weiterhin noch Brennstoff in Form von Methanol oder Wasserstoff über die zweite Zwischeneinspeisung 18 zugeführt.

Die Anlage wird in dieser zweiten Betriebsphase betrieben, bis alle Anlagenkomponenten auf ihrer Betriebstemperatur sind. Dann wird die warmgelaufene Anlage auf Normalbetrieb umgestellt, in welchem die Wasserdampfpreformierungsreaktion abläuft. Dazu wird dem Reformierungsreaktor 1 das zu reformierende Methanol-/Wasserdampfgemisch zugeführt, das vom vorgeschalteten Verdampfer aus dem flüssig bevorrateten Methanol und Wasser bereit wird. Die eingangsseitige Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a arbeitet dann als Reformereinheit, solange dies die Temperaturverhältnisse zulassen. Auch der übrige Reaktorteil 1b fungiert nun als Reformierstufe. Im erzeugten Reformatgas enthaltenes Kohlenmonoxid wird im nachgeschalteten CO-Oxidator in ausreichendem Maß oxidiert, so daß nun ein im wesentlichen aus Wasserstoff bestehender, weitestgehend CO-freier Gasstrom in ausreichender Menge dem Brennstoffzellen-Anodenteil 6 zugeführt werden kann, um durch das Brennstoffzellensystem die benötigte Antriebsleistung des Fahrzeugs erzeugen zu können.

Wenn die verfügbare Wärmeleistung, speziell bei dynamischen Betriebsfällen, nicht groß genug ist, kann die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a zeitweise im POX-Betrieb gefahren werden, um durch die entsprechende partielle Methanoloxidationsreaktion Wärme bereitzustellen. Je nach Bedarf kann daher die Mehrfunktions-Reaktoreinheit 1a im Normalbetrieb als POX-Einheit exotherm oder als Reformereinheit endotherm gefahren werden. Der jeweilige Betriebsmodus läßt sich anhand des Anteils an zugeführtem sauerstoffhaltigem Gas einstellen. Mehr Sauerstoff begünstigt die partielle Oxidation, weniger Sauerstoff die Reformierungsreaktion. Insbesondere ist bei Bedarf auch eine autotherme Prozeßführung realisierbar, indem das Maß an partieller Oxidation gerade so groß eingestellt wird, daß die dadurch erzeugte Wärme den übrigen Wärmebedarf der Anlage deckt. Der katalytische Brenner 7 braucht daher nicht allein die erforderliche Wärme zu erzeugen. Insbesondere braucht im Normalbetrieb im allgemeinen kein Methanol oder Wasserstoff mehr über die zweite Zwischeneinspeisung 18 zugeführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfpreformierung eines Kohlenwasserstoffs mit einem Reformierungsreaktor (1), bei dem

- bei warmgelaufener Anlage im Reformierungsreaktor der zu reformierende Kohlenwasserstoff eine Wasserdampfpreformierung erfährt und
- beim Kaltstart der Anlage wenigstens ein Teil (1a) des Reformierungsreaktors (1) als Mehrfunktions-Reaktoreinheit in einer ersten Betriebsphase als katalytische Brenneinheit unter Zufuhr eines Brennstoffs und eines sauerstoffhaltigen Gases und in einer anschließenden zweiten Betriebsphase als POX-Einheit zur partiellen Oxidation des Kohlenwasserstoffs betrieben wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß
- das aus dem Reformierungsreaktor (1) austretende Produktgas einem CO-Oxidator (2) zugeführt wird, dem in der ersten Betriebsphase zusätzlich ein Gemisch aus einem Brennstoff und einem sauerstoffhaltigen Gas zwecks katalytischer Verbrennung und in der zweiten Betriebsphase ein sauerstoffhaltiger Gasstrom zur Oxidation von im Produktgas des Reformierungsreaktors (1) enthal-

temen Kohlenmonoxid zugeführt wird.

2. Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Wasserdampfpreformierung eines Kohlenwasserstoffs mit einem Reformierungsreaktor (1), insbesondere nach Anspruch 1, bei dem

- bei warmgelaufener Anlage im Reformierungsreaktor der zu reformierende Kohlenwasserstoff eine Wasserdampfpreformierung erfährt und
- beim Kaltstart der Anlage wenigstens ein Teil (1a) des Reformierungsreaktors (1) als Mehrfunktions-Reaktoreinheit in einer ersten Betriebsphase als katalytische Brenneinheit unter Zufuhr eines Brennstoffs und eines sauerstoffhaltigen Gases und in einer anschließenden zweiten Betriebsphase als POX-Einheit zur partiellen Oxidation des Kohlenwasserstoffs betrieben wird, dadurch gekennzeichnet, daß
- ein mit dem Reformierungsreaktor (1) in Wärmekontakt stehender katalytischer Brenner (7) in der ersten Betriebsphase von einem zugeführten Brennstoff/Sauerstoff-Gemisch und anschließend mindestens teilweise vom Produktgas des Reformierungsreaktors (1) gespeist wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der als Mehrfunktions-Reaktoreinheit betriebene Reformierungsreaktor (1a) anschließend an den Kaltstart bei warmgelaufener Anlage wenigstens zeitweise als Reformereinheit zur Wasserdampfpreformierung des Kohlenwasserstoffs und/oder als CO-Shiftereinheit betrieben wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Betriebsphase zur Vermeidung von Überhitzungszonen zusätzlich Wasser in die Mehrfunktions-Reaktoreinheit zudosiert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß bereits wenige Sekunden nach Beginn der ersten Betriebsphase auf die zweite Betriebsphase übergegangen wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als Brennstoff für die katalytische Verbrennung in der Mehrfunktions-Reaktoreinheit (1a) während der ersten Betriebsphase der zu reformierende Kohlenwasserstoff oder Wasserstoff verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als die Mehrfunktions-Reaktoreinheit ein eingangsseitiger Teil (1a) des Reformierungsreaktors (1) verwendet wird und der übrige Teil (1b) des Reformierungsreaktors während der zweiten Betriebsphase wenigstens bereichsweise als Nachreformierungs- und CO-Shiftkonverterstufe fungiert.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, weiter dadurch gekennzeichnet, daß während der zweiten Betriebsphase Wasser in einem höheren Wasser/Kohlenwasserstoff-Verhältnis zudosiert wird als anschließend bei warmgelaufener Anlage.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

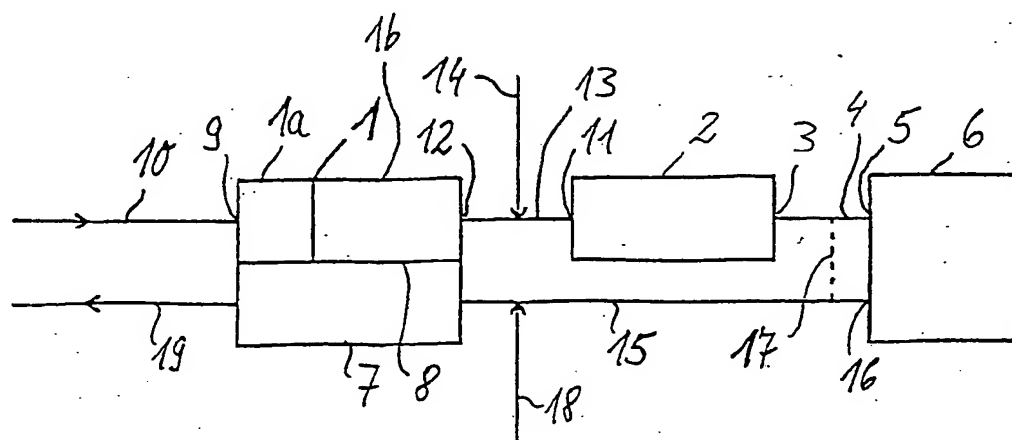


Fig.